

FOAMABLE POLYURETHANE COMPOSITION

Patent number: JP6041268
Publication date: 1994-02-15
Inventor: SHIMOMURA TOMOHIKO; KAWAKAMI HIROSHI
Applicant: ACHILLES CORP
Classification:
- international: C08G18/65; C08G18/08; C08J9/02; C08G18/65;
C08G101/00; C08L75/04
- european:
Application number: JP19920201911 19920706
Priority number(s): JP19920201911 19920706

Report a data error here

Abstract of JP6041268

PURPOSE: To provide the composition containing a blowing agent comprising water and pentane as a substitute for a chloro-fluorocarbon causing an environmental pollution problem when used in the production of a rigid polyurethane foam. **CONSTITUTION:** The composition comprises 100 pts.wt. mixed polyol comprising at least 40wt.% aromatic polyamine polyol of a hydroxyl value of 300-500, at least 15wt.% ethylenediamine polyol of a hydroxyl value of 400-500, an aromatic polyester polyol of a hydroxyl value of 200-500 and 5-35wt.% sorbitol polyol of a hydroxyl value of 300-450, 3-7 pts.wt. water, and 3-30 pts.wt. pentane.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特許公報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第 3 1 8 1 7 0 0 号

(P 3 1 8 1 7 0 0)

(45) 発行日 平成13年7月3日 (2001. 7. 3)

(24) 登録日 平成13年4月20日 (2001. 4. 20)

(51) Int. Cl.⁷ 識別記号
C 0 8 G 18/66
C 0 8 J 9/02 C F F
/(C 0 8 G 18/66
101:00)
C 0 8 L 75:04

F I
C 0 8 G 18/66 F
C 0 8 J 9/02 C F F

請求項の数 2

(全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平4-201911
(22) 出願日 平成4年7月6日 (1992. 7. 6)
(65) 公開番号 特開平6-41268
(43) 公開日 平成6年2月15日 (1994. 2. 15)
審査請求日 平成11年3月31日 (1999. 3. 31)

(73) 特許権者 000000077
アキレス株式会社
東京都新宿区大京町22番地の5
(72) 発明者 下村 智彦
滋賀県彦根市八坂町1975-58
(72) 発明者 川上 博
滋賀県彦根市外町195-12

審査官 佐藤 健史

(58) 調査した分野 (Int. Cl.⁷, D B 名)
C08G 18/00 - 18/87
C08J 9/00 - 9/14

(54) 【発明の名称】 発泡性ポリウレタン組成物

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくともポリオール成分、ポリイソシアネート成分及び発泡剤を含む発泡性ポリウレタン組成物であって、ポリオール成分が芳香族ポリアミン系ポリオールとエチレンジアミン系ポリオールと芳香族ポリエステルポリオールとソルビトール系ポリオールの少なくとも 4 種のポリオールを含み、発泡剤が水とペンタンとからなることを特徴とする発泡性ポリウレタン組成物。

【請求項 2】 ポリオール成分が、水酸基価 3 0 0 ~ 5 0 0 の芳香族ポリアミン系ポリオール 4 0 重量%以上と、水酸基価 4 0 0 ~ 5 0 0 のエチレンジアミン系ポリオール 1 5 重量%以上と、水酸基価 2 0 0 ~ 5 0 0 の芳香族ポリエステルポリオール 5 ~ 3 5 重量%と、水酸基価 3 0 0 ~ 4 5 0 のソルビトール系ポリオール 5 ~ 3 5 重量%とを少なくとも含み、発泡剤が、ポリオール成分

2

1 0 0 重量部当たり 3 ~ 7 重量部の水と 3 ~ 3 0 重量部のペンタンとからなることを特徴とする請求項 1 記載の発泡性ポリウレタン組成物。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【産業上の利用分野】 本発明は発泡性ポリウレタン組成物に関し、詳しくは発泡剤としてフロン類を全く使用しないで硬質ポリウレタンフォームを提供し得る発泡性ポリウレタン組成物に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 硬質ポリウレタンフォームは優れた断熱特性を有することから建築用断熱材等として広く利用されている。硬質ポリウレタンフォームは、ポリオール成分とポリイソシアネート成分及び発泡剤を含む発泡性組成物を発泡せしめるこ

10

とによって製造され、この発泡性組成物において用いる発泡剤としては従来よりトリクロモノフルオロメタン等のフロン類が使用されている。しかしながらフロン類はオゾン層を破壊することから、その使用規制が実施されつつある。

【0003】このため近年、水を発泡剤としてフロン類と併用して硬質ポリウレタンフォームを製造する方法も提案されているが、水を多量に使用するとフォームが脆くなったり寸法安定性が悪化するため、フォーム物性等を低下させることなくフロン類の使用量低減化を図ることは困難であった。

【0004】本発明者等は上記課題を解決するため鋭意研究した結果、発泡剤として水とペンタンとを併用することでフロン類を削減し得ることを見出し本発明に到った。本発明は発泡剤として水及びペンタンを用いて硬質ポリウレタンフォームを得ることのできる発泡性ポリウレタン組成物を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】即ち本発明の発泡性ポリウレタン組成物は、少なくともポリオール成分、ポリイソシアネート成分及び発泡剤を含む発泡性ポリウレタン組成物であって、ポリオール成分が芳香族ポリアミン系ポリオールとエチレンジアミン系ポリオールと芳香族ポリエステルポリオールとソルビトール系ポリオールの少なくとも4種のポリオールを含み、発泡剤が水とペンタンとからなることを特徴とする。

【0006】本発明のポリオール成分は、芳香族ポリアミン系ポリオールとエチレンジアミン系ポリオールと芳香族ポリエステルポリオールとソルビトール系ポリオールの少なくとも4種のポリオールを含むものである。芳香族ポリアミン系ポリオールとは、トリレンジアミン、ジフェニルメタンジアミン等の芳香族ポリアミンにエチレンオキシド、プロピレンオキシド等のアルキレンオキシドの1種又は2種以上を付加せしめたポリオールであり、エチレンジアミン系ポリオールとは、エチレンジアミンに上記アルキレンオキシドの1種又は2種以上を付加せしめたポリオールである。また芳香族ポリエステルポリオールとは、芳香族ポリカルボン酸もしくは芳香族ポリカルボン酸無水物と2又は3官能のアルコールとをエステル化して得られるポリオールであり、ソルビトール系ポリオールとは、ソルビトールにアルキレンオキシドの1種又は2種以上を付加せしめて得られるポリオールである。

【0007】上記の芳香族ポリアミン系ポリオール、エチレンジアミン系ポリオール、芳香族ポリエステルポリオール、ソルビトール系ポリオールの水酸基価は、それぞれ300～500、400～500、200～500、300～450のものが好ましく、その配合割合は、それぞれ40重量%以上、15重量%以上、5～35重量%、5～35重量%が好ましい。特に好ましい配

合割合は、それぞれ45～60重量%、20～30重量%、10～25重量%、10～25重量%である。芳香族ポリアミン系ポリオールの割合が40重量%未満であったり、エチレンジアミン系ポリオールの割合が15重量%未満の場合にはフォームが脆くなり寸法安定性も悪化する傾向にある。また芳香族ポリエステル系ポリオール及び／又はソルビトール系ポリオールの割合が5重量%未満の場合には断熱性能が低下し、35重量%を超えると強度が低下する傾向となる。

10 【0008】また、上記の芳香族ポリアミン系ポリオールの水酸基価が300未満である場合、エチレンジアミン系ポリオールの水酸基価が400未満である場合等にはフォームの低温寸法安定性及び強度が低下し、芳香族ポリアミン系ポリオールの水酸基価が500を超える場合、エチレンジアミン系ポリオールの水酸基価が500を超える場合等には発泡性ポリウレタン組成物をスプレー発泡させた際のスプレー面の平滑性が著しく低下する傾向となる。また芳香族ポリエステルポリオールの水酸基価が300未満の場合、フォームの低温寸法安定性が低下し、500を超える場合、スプレー表面の平滑性が低下し、更にソルビトール系ポリオールの水酸基価が300未満の場合には、フォームの高温、低温寸法安定性が低下し、450を超える場合にはフォームの脆性が悪くなる傾向にある。

【0009】本発明においては、ポリオール成分として上記4種のポリオールを含むことを必須とするが、これら4種のポリオール以外に他のポリオールを更に含んでもよい。

30 【0010】本発明において用いるポリイソシアネート成分としては、芳香族系ポリイソシアネート、芳香脂肪族ポリイソシアネート、脂肪族ポリイソシアネート、環式脂肪族ポリイソシアネート及びこれらの変性体等の従来公知のポリイソシアネート、例えばジフェニルメタンジイソシアネート、粗ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、粗トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水添ジフェニルメタンジイソシアネート、水添トリレンジイソシアネート、トリフェニルメチレントリイソシアネート、トリレントリイソシアネート、変性（カルボジイミド変性等）ジフェニルメタンジイソシアネート等、或いはこれらのポリイソシアネートの過剰量とポリオール（例えば低分子量ポリオール又はポリマーポリオール）とを反応して得られる末端にNCO基を有するウレタンプレポリマー（例えばNCO基含有率5～35%）等が挙げられる。これらのポリイソシアネートは単独又は2種以上混合して用いることができる。ポリイソシアネート成分とポリオール成分との割合は、ポリイソシアネート成分中のNCO基と、ポリオール成分中のOH基との当量比が、NCO基：OH基=0.8～1.2となる範囲が

好ましい。

【0011】本発明組成物中には、ポリオール成分とポリイソシアネート成分等との反応促進のために触媒を添加することができる。触媒としては、例えばトリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリイソプロパノールアミン、トリブチルアミン、トリオクチルアミン、ヘキサデシルジメチルアミン、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、N-オクタデシルモルホリン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N, N-ジメチルエタノールアミン、ジエチレントリアミン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルプロピレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルブタンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルー1, 3-ブタンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルヘキサメチレンジアミン、ビス〔2-(N, N-ジメチルアミノ)エチル〕エーテル、N, N-ジメチルシクロヘキシルアミン、N, N, N', N'', N'''-ペンタメチルジエチレントリアミン、トリエチレンジアミン、トリエチレンジアミンの有機酸塩、更に第1アミン、第2アミンのアミノ基へのオキシアルキレン付加体、N, N-ジアシルピペラジン類のようなアザ環化合物、有機金属系ウレタン化触媒等が挙げられる。触媒の添加量は0.001~10重量部が好ましい。

【0012】本発明組成物中に含む発泡剤は、水及びペンタンである。ペンタンとしては、N-ペンタン、イソペンタンが挙げられる。発泡剤の配合割合はポリオール成分100重量部当たり水を3~7重量部及びペンタンを3~30重量部とすることが好ましい。水が3重量部

未満であるとフォーム密度が高くなり、また7重量部を越えるとフォームセルが粗大化し、またフォーム収縮が発生する傾向にある。一方、ペンタンが3重量部未満であるとフォームが不均一となり、また30重量部を越えるとフォームセルが粗大化し、またセルが不均一となる傾向にある。

【0013】本発明組成物には、必要に応じて整泡剤、難燃剤等の、従来からポリウレタンフォームに添加されている各種添加剤を添加することができる。整泡剤の添加量はポリオール100重量部当たり0.1~3.0重量部が好ましい。また難燃剤の添加量はポリオール成分100重量部当たり0~50重量部が好ましい。

【0014】本発明発泡性ポリウレタン組成物を発泡せしめて硬質ウレタンフォームを得るには、例えばポリウレタン発泡機を使用し、ポリオール、触媒、発泡剤、整泡剤、難燃剤、ポリイソシアネート等を一定の比率で連続又は非連続的に混合する等の発泡方法を採用することができる。

【0015】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。

【0016】実施例1~5、比較例1~4

表1に示す割合でポリオール、発泡剤、整泡剤、触媒を配合した組成物を攪拌混合し、これに定量のポリイソシアネートを加えて攪拌混合した。混合後、直ちに木箱に注入して自由発泡せしめて硬質ウレタンフォームを得た。得られたフォームの物性を表2に示す。

【0017】

【表1】

	7					8			
	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
ポリオールA	50	50	50	40	60	10	10	—	—
ポリオールB	20	20	20	15	30	10	10	20	—
ポリオールC	15	15	15	10	5	50	50	40	—
ポリオールD	15	15	15	35	5	30	30	40	—
ポリオールE	—	—	—	—	—	—	—	—	100
ポリイソシアネート	140	170	200	153	160	77	203	146	172
水	3	5	7	4	4	—	8	4	7
イソペンタン	15	7	3	10	11	43	—	10	5
整泡剤	1	1	1	1	1	1	1	1	1
触媒	2.5	2.5	2.5	3.5	2.0	3.0	2.0	3.0	3.0

【0018】

* * 【表2】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
フォーム密度 (kg/cm ³)	24.7	24.8	24.7	24.9	24.8	25.1	24.7	24.9	25.6
圧縮強度 (kg/cm ²)	1.7	1.6	1.6	1.8	1.7	1.2	0.8	1.5	1.0
熱伝導率 (kcal/mh℃)	0.021	0.021	0.023	0.021	0.021	0.030	0.028	0.023	0.030
脆性 (%)	0.8	0.9	2.0	0.9	0.9	9.0	13.0	3.5	3.9
低温寸法変化率 (%)	0	-0.1	-0.3	-0.1	-0.3	-10 以下	-10 以下	-10 以下	-1.8
高温寸法変化率 (%)	1.2	1.0	3.0	2.0	2.1	5.4	2.4	2.1	10 以上

【0019】尚、表1中のポリオール、ポリイソシアネート、整泡剤、触媒は以下のものである。

①ポリオールA 芳香族ポリアミン系ポリオール

ール：トリレンジアミンにプロピレンオキシドを付加して得た、水酸基価410のポリオール

②ポリオールB エチレンジアミン系ポリオール

ール：エチレンジアミンにプロピレンオキシドを付加して得た、水酸基価 460 のポリオール

③ポリオールC 芳香族ポリエステル系ポリオール：無水フタル酸とプロピレングリコールとをエステル化して得た、水酸基価 310 のポリオール

④ポリオールD ソルビトール系ポリオール：ソルビトールにプロピレンオキシドを付加して得た、水酸基価 350 のポリオール

⑤ポリオールE ポリエーテル系ポリオール：蔗糖グリセリンにエチレンオキシドを付加して得た、水酸基価 460 のポリオール

⑥ポリイソシアネート NCO 含有率 31.2% のポリメリックジフェニルメタンジイソシアネート

⑦整泡剤 東レシリコン社製の整泡剤 (SH-193)

⑧触媒 N, N, N', N'-テトラメチルプロピレンジアミンとトリエチレンジアミンの 1:1 混合物

【0020】また、表 2 に示すフォーム物性は下記測定

法に基づき測定した。

(イ) 圧縮強度 (Kg/cm²) JIS-A-9514 に準拠

(ロ) 熱伝導率 (Kcal/mh°C) JIS-A-9514 に準拠

(ハ) 脆性 (%) ASTM-C-421 に準拠

(ニ) 低温寸法変化率 (%) ASTM-D-2126 に準拠

10 (ホ) 高温寸法変化率 (%) ASTM-D-2126 に準拠

【0021】

【発明の効果】以上説明したように本発明の発泡性ポリウレタン組成物は、発泡剤として水及びペンタンを使用することで、フロン類の使用量低減化に貢献できるとともに、特定の 4 種類のポリオールを配合して用いたことにより、水を発泡剤として用いていながら耐脆性、寸法安定性に優れた硬質ウレタンフォームを得ることができ、優れた効果を有する。